

Chemiluminescența în detecția ozonului

II. Reacția ozonului cu compușii organici halogenați

SILVIU, JIPA^{1,2}, TRAIAN ZAHARESCU¹, WILHEM KAPPEL¹, RADU SETNESCU^{1,2}, TANȚA SETNESCU^{1,2}

¹ INCDIE ICPE CA, Splaiul Unirii, Nr. 1 313, București, 030138, București, România

² Universitatea "Valahia" Târgoviște, Facultatea de Științe, Bdul. Unirii, Nr. 18-22, 13002, Târgoviște, România

In this paper, an efficient procedure for the detection and measurement of low concentrations of halogenated organic compounds by their chemical reactions with ozone is presented. These reactions cause the depletion of ozone amount in environment. It was established that the chemiluminescence emission is proportional with the amount of halogenated compound and the halogen content in molecule. A number of 13 organic compounds belonging to the inferior hydrocarbon derivative class.

Keywords: chemiluminescence, ozone depletion, halogenated organic compounds

Este unanim acceptat faptul că distrugerea progresivă a stratului de ozon din stratosferă se datorează poluanților atmosferici, dintre care un rol determinant îl au compușii organici polihalogenați cunoscuți sub numele de ODS (Ozone Depleting Substances). Din această categorie de poluanți fac parte o serie de compuși cu rol de agenți frigorifici, agenți de propulsare a aerosolilor, agenți de expandare, solvenți ș. a. [1]. Distrugerea stratului de ozon prin acțiunea acestor compuși provoacă o creștere a intensității radiațiilor ultraviolete cu efecte nefaste asupra producției agricole și a sănătății omului.

Tehnica de chemiluminescență, asociată analizei prin injecție în flux, este deosebit de sensibilă pentru determinarea unor poluanți din mediu, cum sunt halogenii și derivații halogenați [2-5], ozonul [6-11], compușii cu sulf [12-14], compușii cu fosfor [15], vaporii de hidrazină [16] ș. a.

În această lucrare s-a studiat degradarea fotochimică a ozonului în prezența unor derivați clorurați și bromurați ai metanului, etanului, propanului și butanului. Emisia de chemiluminescență s-a măsurat cu un aparat construit la INCDIE ICPE CA descris în lucrarea [17].

Partea experimentală

S-a studiat degradarea fotoindusă a ozonului, în regim static, în prezența unui număr de 13 derivați halogenați, folosind instalația prezentată în figura 1.

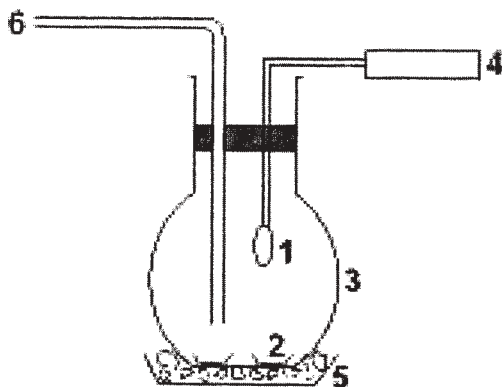


Fig. 1. Schema incintei de degradare fotoindusă a ozonului în prezența derivaților halogenați (1) lampă cu vapori de mercur; (2) incinta cu derivat halogenat; (3) vas de sticlă; (4) relee de programare în timpul iradierii; (5) răcire cu gheață; (6) intrare ozon și derivați halogenați- evacuare gaze după iradiere

Incinta în care se găsește derivatul halogenat este prevăzută cu o lampă cu vapori de mercur, de presiune medie (puterea nominală: 250 W), al cărei spectru de emisie este prezentat în figura 2. Un sistem electronic de temporizare, reglabil, asigură durata prestabilită de iradiere cu radiații ultraviolete. Pe durata experimentelor, incinta de iradiere s-a răcit continuu cu gheață.

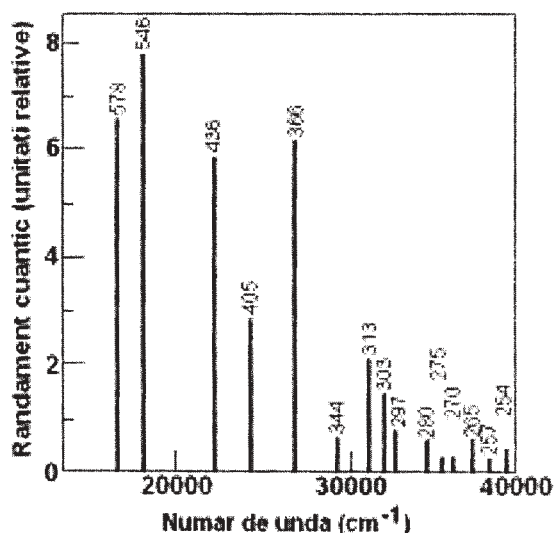
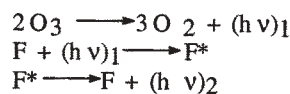


Fig.2. Spectrul de emisie a lămpii cu vapori de mercur de presiune medie (250 W)

S-a determinat scăderea relativă a concentrației de ozon prin măsurarea concentrației de ozon în absența și în prezența derivatului halogenat. Celula de măsurare a emisiei de chemiluminescență a fost descrisă în lucrarea [17] și conține un disc ceramic poros pe care s-a depus rodamină B. Ozonul vine în contact cu colorantul, când au loc reacțiile:



În prima etapă, energia eliberată la descompunerea ozonului excită colorantul la starea de singlet. Prin revenirea la starea fundamentală are loc emisia de chemiluminescență.

* email: jipa@silviuyahoo.com

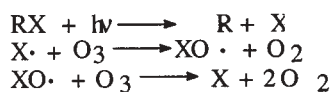
Celula se introduce sub tubul fotomultiplicator al aparatului de măsurare a emisiei de chemiluminescență.

Toate substanțele folosite în prezenta lucrare au avut grad de puritate analitic.

Rezultate și discuții

Reprezentarea grafică a scăderii procentuale a semnalului integrat de chemiluminescență în funcție de cantitatea de compus organic halogenat conduce la o dreaptă a cărei pantă exprimă reactivitatea compusului halogenat în reacție fotochimică cu ozonul. Figurile 3a și 3b prezintă scăderea procentuală a intensității de chemiluminescență cu cantitatea de compus halogenat introdus în vasul de reacție, pentru mai mulți compuși halogenați supuși iradierii. Concentrația inițială de ozon a fost de 10 ppm.

La iradierea cu radiații ultraviolete se formează radicali de halogen care reacționează cu ozonul [18]:



Este de remarcat că un singur atom de halogen poate participa la o succesiune de reacții prin care moleculele de ozon sunt transformate în molecule de oxigen. Proprietățile chemiluminogene ale ozonului pot fi atribuite legăturii slabe O-O (energia de legătură fiind 104,1 kJ/mol) din molecula ozonului, care se scindează cu formarea unei legături puternice O = O (498,6 kJ/mol).

Tabelul 1 prezintă parametrii ecuațiilor dreptelor din figurile 3a și 3b.

Reprezentând grafic logaritmul natural al pantelor acestor drepte în funcție de ponderea de halogen se obține dreapta unică prezentată în figura 4. Așa cum se constată din dependența generală din această figură, reactivitatea ozonului în reacția cu halogenul depinde de ponderea halogenului din compusul considerat. Se remarcă faptul că, la structuri chimice identice, reactivitatea derivaților bromurați este superioară celor clorurați. Acest aspect derivă din energia legăturii C-Br (275,9 kJ/mol), inferioară energiei de legătură C-Cl (326 kJ/mol).

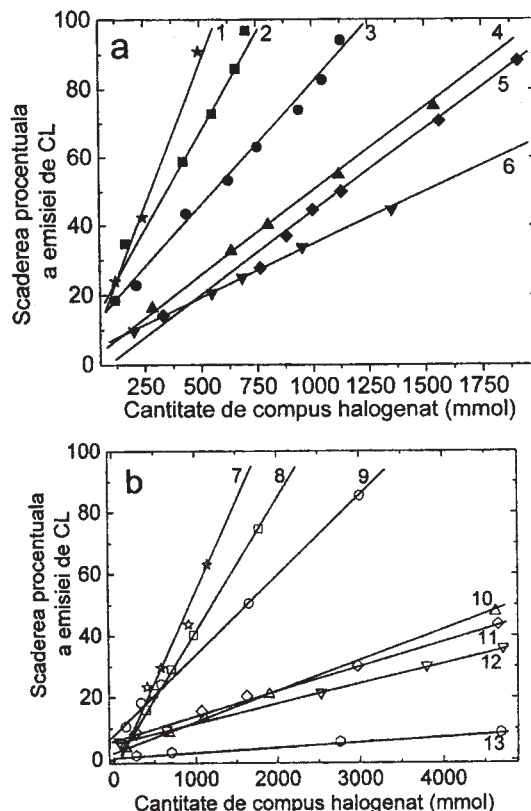


Fig. 3. Scăderea procentuală a intensității emisiei de chemiluminescență cu cantitatea de compus halogenat (a): (1) bromoform; (2) tetraclorură de carbon; (3) cloroform; (4) clorură de metilen; (5) 1,1,2-tetracloretan; (6) bromură de etil (b): (7) 1,2-dibrometan; (8) 1,3-dibromopropan; (9) 1,4-dibrombutan; (10) bromură de n-butil; (11) bromură de izopropil; (12) 1,2-diclorețan; (13) clorură de etil

Problema distrugerii stratului de ozon prin reacție cu compușii halogenați este de mare importanță, prevenirea acestei calamități cunoscând rezultate modeste până în prezent.

Tabelul 1
COEFICIENȚII ANALITICI DIN ECUAȚIILE DE ORDINUL I ALE DEPENDENȚELOR SCĂDERII PROCENTUALE A INTENSITĂȚII DE CL, DE CONCENTRAȚIA DIFERIȚILOR COMPUȘI HALOGENAȚI

Compus	Ordonata la origine, %	Panta($\times 10^3$)	Coefficientul de corelație
Clorură de etil	0,028	1,73	0,996
1,2-Diclorețan	4,403	6,52	0,971
Bromură de izopropil	6,353	7,94	0,975
Bromură de n-butil	1,701	9,79	0,985
1,4-dibrombutan	5,341	26,6	0,967
Bromură de etil	2,559	29,1	0,985
1,3-Dibromopropan	- 0,931	42,5	0,989
Clorură de metilen	2,645	4,41	0,989
1,2-Dibrometan	- 2,765	57,0	0,899
1,1,2,2-tetracloretan	- 1,821	73,2	0,988
Cloroform	1,135	78,0	0,984
Tetraclorură de carbon	3,954	123	0,988
Bromoform	- 1,720	178	0,999

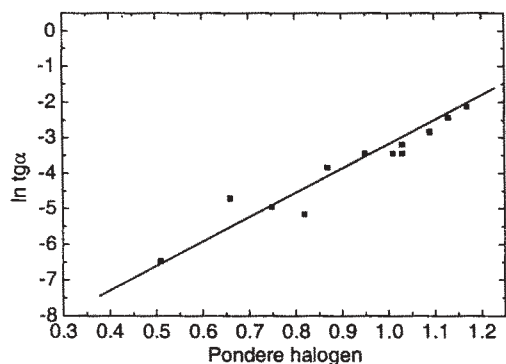


Fig. 4. Dependența logaritmului pantei dreptelor ($\text{tg}\alpha$) din fig. 3a și 3b de ponderea halogenului în compușii analizați

Concluzii

S-a demonstrat că metoda chemiluminescenței reprezintă un procedeu eficient de determinare concentrațiilor mici de ozon, permițând și stabilirea reacțiilor acestuia cu compuși organici halogenați. De asemenea, metoda descrisă este un instrument util în detectarea și evaluarea cantităților mici de compuși halogenați care poluează mediul prin gradul lor înalt de toxicitate.

Dependența liniară a emisiei de chemiluminescență de concentrația de compus halogenat permite etalonarea măsurătorilor care se pot efectua în orice incintă industrială, unde este prezent ozonul sau sunt emiși compuși halogenați în urma unor procese tehnologice specifice.

Bibliografie

1. UNTEA, I., Purificarea gazelor reziduale, Ed. Printech, București, 2002, p. 46
2. BURGUERA, J. L., BURGUERA, M., Anales de Quimica, 78, 1987, p. 307
3. NAKAMAGO, T., YAMADA, M., HOBBO, T., Analyst, 114, 1989, p. 1275
4. DUBITSKI, A., BRAUN, J., BRANDWEY H., Biotechniques, 13, 1992, p. 13
5. GORD, J. R., GORDON, G., PACEY, G. E. Anal. Chem., 60, 1993, 2
6. RAY, J. D., STEDMAN, D. H., WENBEL, G. J., Anal. Chem., 58, 1986, p. 598
7. JEBRIA A. B., ULTMAN J. S., Rev. Sci. Instrum., 60, 1989, p. 3004
8. HILLS, A. J., ZIMMERMAN, J. S., Analytical Chem., 62, 1990, p. 1055
9. TAKEUCHI, K., KUTSUNA, S., IBUSUKI, T., Analyt. Chim. Acta, 230, 1990, p. 183
10. MIHALATOS, A. M., CALOKERINOS, A. C., Analytica Chim. Acta, 303, 1995, p. 127
11. PALILIS, L. P., CALOKERINOS, A. C., Analytica Chim. Acta, 413, 2000, p. 175
12. KELLZ, T. J., GAFFNEY, J. S., PHILLIPS, M. F., TANNER, R. L., Anal. Chem., 55, 1983, p. 138
13. BURGUERA J. L., BURGUERA, M., Analytica Chim. Acta, 214, 1988, p. 429
14. LANCASTER, J. S., WORSFOLD, P. J., Analytical proceedings, 26, 1989, p. 19
15. HAMILTON, P. A., MURRELLS, T. P., J. Phys. Chem., 90, 1986, p. 182
16. COLLINS, G. E., LATTURNER, S., ROSE-PEHRSSON, S. L., Talanta, 42, 1955, p. 543
17. JIPA, S., ZAHARESCU, T., KAPPEL, W., SETNESCU, R., SETNESCU, T., Rev. Chim. (București), 57, nr. 11, p. 1127
18. ZURER, P. S., Chem. Eng. News, 24, 1993, p. 8

Intrat în redacție: 20.09.2006